

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-263416

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.⁶
B 0 1 J 35/04
B 0 1 D 53/86
53/94
B 0 1 J 21/16
23/38

識別記号

3 0 1

Z A B

Z A B

F I

B 0 1 J 35/04

21/16

23/38

33/00

B 0 1 D 53/36

3 0 1 L

Z A B A

A

B

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-4757

(22) 出願日 平成10年(1998)1月13日

(31) 優先権主張番号 特願平9-8655

(32) 優先日 平 9 (1997) 1 月 21 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 小粥 真彦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

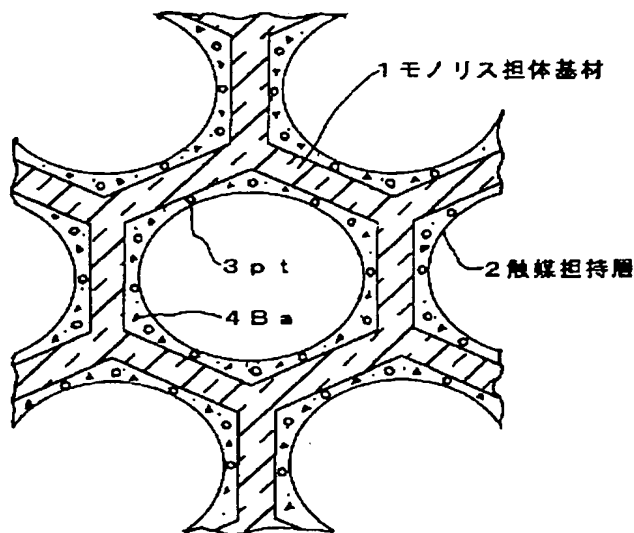
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 NO_x 浄化能をさらに向上させるとともに、 N O_x 吸蔵材の硫黄被毒を抑制して耐久性を向上させる。

【解決手段】 触媒担持層の表面からの深さ $100\mu\text{m}$ 以内に存在する部分が触媒担持層の体積全体の 80% 以上を占めるようにした。排ガスと NO_x 吸蔵材及び触媒貴金属との接触確率が高く維持され、 NO_x 吸蔵材の硫黄被毒によって生ずる硫酸塩も容易に分解して NO_x 吸蔵能が復活する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハニカム形状の担体基材と、該担体基材のセル壁表面に形成された触媒担持層と、該触媒担持層に担持された触媒貴金属及び NO_x 吸蔵材と、からなる排ガス浄化用触媒において、

前記触媒担持層は、その表面から深さ $100\mu\text{m}$ 以内に存在する部分が該触媒担持層の体積全体の80%以上を占めることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車などの内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒に関し、さらに詳しくは、酸素過剰の排ガス、すなわち排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、水素(H_2)及び炭化水素(HC)等の還元性成分を完全に酸化するのに必要な酸素量より過剰の酸素を含む排ガス中の、窒素酸化物(NO_x)を効率良く還元浄化できる排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、理論空燃比(ストイキ)において排ガス中の CO 及び HC の酸化と NO_x の還元とを同時に行って浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなるハニカム形状の担体基材にγ-アルミナからなる触媒担持層を形成し、その触媒担持層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】一方、近年、地球環境保護の観点から、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭素(CO_2)が問題とされ、その解決策として酸素過剰雰囲気において希薄燃焼させるいわゆるリーンバーンが有望視されている。このリーンバーンにおいては、燃料の使用量が低減されるため、その燃焼排ガスである CO_2 の発生を抑制することができる。

【0004】これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比(ストイキ)において排ガス中の CO 、 HC 、 NO_x を同時に酸化・還元し浄化するものであって、リーンバーン時の排ガスの酸素過剰雰囲気下においては、 NO_x の還元除去に対して十分な浄化性能を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下においても NO_x を浄化しうる触媒及び浄化システムの開発が望まれていた。

【0005】そこで本願出願人は、先にBaなどのアルカリ土類金属とPtをアルミナなどの触媒担持層に担持した排ガス浄化用触媒(例えば特開平5-317625号公報)を提案している。この排ガス浄化用触媒を用い、空燃比をリーン側からパルス状にストイキ〜リッチ側となるように制御することにより、リーン側では NO_x がアルカリ土類金属(NO_x 吸蔵材)に吸蔵され、そ

れがストイキ又はリッチ側で HC や CO などの還元性成分と反応して浄化されるため、リーンバーンにおいても NO_x を効率良く浄化することができる。

【0006】ところで、浄化性能を向上させるには、排ガスと触媒貴金属及び NO_x 吸蔵材との接触確率を高くすることが必要となる。そのため触媒担持層には比表面積の高い活性アルミナを用いるのが主流である。また担体基材としては、幾何表面積を大きくするためにセル密度が $400\text{セル}/\text{inch}^2$ 程度のハニカム担体基材が一般的に用いられている。

【0007】さらに、触媒貴金属と NO_x 吸蔵材を十分に分散させるためには、触媒担持層の絶対量が大きいほど好ましいが、触媒担持層が厚くなるとハニカム通路が狭くなり排ガスの通気抵抗が増大するという不具合がある。そのため、セル密度が $400\text{セル}/\text{inch}^2$ 程度のハニカム担体基材を用いた従来の排ガス浄化用触媒では、触媒担持層の形成量はハニカム担体基材1リットル当たり $120\sim 240\text{g}$ 程度とされている。

【0008】なお、ハニカム担体基材のセル壁に触媒担持層を形成するには、活性アルミナが主体の水性スラリー中に担体基材を浸漬し、引き上げた後一端面からブローすることでセル内の余分なスラリーを吹き払った後、乾燥・焼成して形成する方法が一般的である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところが上記した NO_x 吸蔵材を担持した排ガス浄化用触媒においては、燃料に含まれている硫黄(S)成分が酸化されて SO_2 となり、それが触媒上でさらに酸化されて生成した SO_3 や SO_4 が NO_x 吸蔵材と反応する。これにより NO_x 吸蔵材が硫酸塩となるため NO_x 吸蔵作用が消失し、 NO_x の還元浄化が困難となるという不具合がある。この現象は、 NO_x 吸蔵材の硫黄被毒と称されている。

【0010】なお、硫酸塩となった NO_x 吸蔵材は、その結晶化が進行する前の初期段階では、例えば 650°C 以上のリッチ又はストイキ雰囲気下での還元により、 NO_x 吸蔵材として再生され得る。しかし硫酸塩の結晶化が進行すると、もはやリッチ雰囲気においても硫酸塩の還元が困難となり、 NO_x 浄化性能が大幅に低下する。

【0011】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、 NO_x 浄化能をさらに向上させるとともに、 NO_x 吸蔵材の硫黄被毒を抑制して耐久性を向上させることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、ハニカム形状の担体基材と、担体基材のセル壁表面に形成された触媒担持層と、触媒担持層に担持された触媒貴金属及び NO_x 吸蔵材と、からなる排ガス浄化用触媒において、触媒担持層は、その表面から深さ $100\mu\text{m}$ 以内に存在する部分が触媒担持層の体積全体の80%以上を占めることにあ

る。

【0013】

【発明の実施の形態】 NO_x 吸蔵・放出作用と SO_x 吸蔵・放出作用は基本的に同一の作用と考えられ、リーン雰囲気では NO_x 吸蔵材に吸蔵された NO_x 又は SO_x がストイキ〜リーン雰囲気では放出されて還元されるのである。したがって吸蔵・放出の効率は、 NO_x 又は SO_x と NO_x 吸蔵材との接触確率に依存する。そして NO_x 又は SO_x と NO_x 吸蔵材との接触確率は、ガス拡散の性質上、触媒担持層の表面から担持されている NO_x 吸蔵材までの距離に大きく依存するはずである。

【0014】一方、活性アルミナから触媒担持層を形成する際に用いられるスラリーは、表面張力の大きな水を分散媒としている。したがって、そのスラリーを付着させて形成される触媒担持層は、スラリーは表面張力により開口部の断面が円形になろうとするため、図9に示すようにハニカム担体基材のセル壁表面に不均一な厚さで形成されることとなる。

【0015】そこで本発明者は、触媒担持層の厚さと NO_x 吸蔵・放出能及び硫黄被毒の程度を調査した。その結果、表面近傍の浅い部分が NO_x 及び SO_x の吸蔵・還元の効率がよく、深い場所に存在する NO_x 吸蔵材ほど効率が低くなることが判明した。この理由は、リッチスパイクのような0.1〜数秒以内の短時間の還元雰囲気では、排ガスが触媒担持層の深部まで浸透することが困難であるため、排ガス中の還元成分と深部の NO_x 吸蔵材に吸蔵されている NO_x 又は SO_x との接触が困難となるためであろう、と推察される。

【0016】なお、担体基材1リットルに対して100g以下とするなど、触媒担持層を薄くすれば NO_x 吸蔵材のほとんどを有効利用できるが、先に述べたように触媒貴金属や NO_x 吸蔵材の分散状態が低下し、反応効率は逆に低下してしまう。また熱による凝集も生じ易くなるので、触媒担持層を薄くするにも限度がある。以上のことから、触媒担持層内の成分の重量比や全重量は従来と同等に維持しつつ、その厚さをできるだけ均一にすることが望ましいことが明らかとなった。

【0017】本発明者は、このような知見に基づいて鋭意研究を進めた結果、触媒担持層の表面からの深さと、その深さの分布に最適値が存在することを発見し、本発明を完成したものである。すなわち本発明の排ガス浄化用触媒では、表面から深さ100 μm 以内に存在する部分が触媒担持層の体積全体の80%以上を占めている。これにより排ガスと NO_x 吸蔵材及び触媒貴金属との接触確率が高く維持され、リーン時の NO_x 吸蔵能及びリッチパルス時の NO_x 放出還元能が高まるため NO_x 浄化性能が向上する。

【0018】また NO_x 吸蔵材と SO_x との反応も生じて硫酸塩が生成するものの、リッチパルス時においても排ガスと硫酸塩との接触が円滑に行われるため、結晶成

長する前に硫酸塩から SO_x が放出されて SO_2 に還元されるとともに、 NO_x 吸蔵材の NO_x 吸蔵能が復活する。これにより硫黄被毒が抑制され、高い NO_x 浄化能が長期間維持される。

【0019】表面から深さが100 μm 以内に存在する部分が触媒担持層の体積全体の80%未満であると、上記作用が奏されるのが困難となり、初期の NO_x 浄化能が低いとともに耐久後の NO_x 浄化率の低下度合いが著しく大きくなってしまう。触媒担持層の表面から深さ100 μm 以内に存在する部分が触媒担持層の体積全体の80%以上を占めるようにするには、例えばハニカム担体の断面積を一定としてセル数を多くする方法がある。これによりセル壁面の表面積が増大するため、触媒担持層の形成量を一定とすれば触媒担持層の深さが薄くなり、表面から深さが100 μm 以内に存在する部分が触媒担持層の体積全体の80%以上を占めるようにすることができる。セル数を多くするのみで表面から深さが100 μm 以内に存在する部分が触媒担持層の体積全体の80%以上を占めるようにするには、セル密度を600セル/ inch^2 を超えるようにすることが望ましい。しかしセル密度が1200セル/ inch^2 を超えると、通気抵抗が大きくなって圧力損失が大き過ぎるため、現状の内燃機関用の排ガス浄化用触媒としては相応しくない。

【0020】また従来と同様のスラリー法を用いて触媒担持層を形成する場合においては、ハニカム担体のセルの断面形状を六角形以上、さらには円形とすることも好ましい。これにより、スラリーの表面張力とセル壁面形状とのバランスがよくなり、従来と同様に触媒担持層を形成するだけで、表面から深さが100 μm 以内に存在する部分が触媒担持層の体積全体の80%以上を占めるようにすることができる。ただ、複数のセルを限られた容積内に多数個配置するには、断面形状を正六角形とするのが望ましい。それより辺の多い多角形や円形の断面形状では、セル以外の部分のデッドスペースが多くなるため好ましくない。

【0021】ハニカム担体のセルの断面形状を六角形とするには、そのようにハニカム担体を作製してもよいし、断面四角形のセルをもつ場合には断面の四隅に充填材を充填して断面を略八角形とすることもできる。但し、充填材の分だけセルの容積が低下して通気抵抗が上昇するので、ハニカム担体基材自体をセル断面が六角形以上になるように形成することが望ましい。

【0022】なお、プロパノールなどの表面張力の小さな液体を用いてスラリーを調製し、それをハニカム担体にコートして触媒担持層を形成しても、水の場合に比べて触媒担持層の厚さを均一とすることが可能である。しかし有機溶媒を用いる場合には、大気汚染を防止するための手段が必要となって設備の費用が高まり、またコート回数が増大する場合もあって工数が増大するという問題がある。

【0023】ハニカム担体としては、コーディエライトなどの耐熱性無機酸化物からなるモノリス担体基材や、金属製のメタル担体基材を用いることができる。触媒担持層の材質としては、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、シリカ-アルミナ、ゼオライトなどから一種又は複数種を選択して用いることができる。

【0024】触媒貴金属としては、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、オスmium(Os)、銀(Ag)などが例示される。また、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、クロム(Cr)などの卑金属を併用してもよい。その担持量は、いずれの貴金属でも、触媒担持層100gに対して0.1~20gが好ましく、0.5~10gが特に好ましい。触媒貴金属の担持量をこれ以上増加させても活性は向上せず、その有効利用が図れない。また触媒貴金属の担持量がこれより少ないと、実用上十分な活性が得られない。

【0025】 NO_x 吸蔵材としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれる少なくとも一種の元素を用いることができる。アルカリ金属としてはリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、セシウム(Cs)が挙げられる。また、アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)が挙げられる。また希土類金属としてはランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)などが挙げられる。

【0026】 NO_x 吸蔵材の担持量は、触媒担持層100gに対して0.01~1.0モルの範囲が望ましい。担持量が0.01モルより少ないと NO_x 吸蔵能力が小さく NO_x 浄化性能が低下し、1.0モルを超えて含有しても、 NO_x 吸蔵能力が飽和すると同時にHCのエミッションが増加するなどの不具合が生じる。なお、 NO_x 吸蔵材及び触媒貴金属を触媒担持層に担持させるには、その塩化物や硝酸塩等を用い、含浸法、噴霧法、スラリー混合法などを利用して従来と同様に担持させることができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1)図1に本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒の端面の拡大断面図を示す。この排ガス浄化用触媒は、モノリス担体1と、モノリス担体1のセル壁表面に形成された触媒担持層2とから構成され、触媒担持層2にはPt3とBa4とが担持されている。以下、この排ガス浄化用触媒の製造方法を説明して、構成の詳細な説明に代える。

【0028】先ずコーディエライト製のハニカム形状のモノリス担体1を用意した。セルの断面形状は正六角形

であり、全体の断面積は 83 cm^2 、セル密度は400セル/ inch^2 、容積は1.3リットルである。次に、 γ -アルミナ粉末100重量部と、アルミナを20重量%含むアルミナゾル3重量部と、水200重量部とからなるスラリーを用意し、上記モノリス担体1をこのスラリーに浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、120℃で6時間乾燥後、500℃で3時間焼成して触媒担持層2を形成した。触媒担持層2のコート量は、モノリス担体1リットル当たり190gである。

【0029】次に、触媒担持層2をもつモノリス担体1を所定濃度の白金テトラアンミンヒドロキンド水溶液に2時間浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後、250℃で1時間乾燥して触媒担持層1にPt3を担持した。Pt3の担持量はモノリス担体1リットル当たり1.5gである。さらに、Pt3が担持された触媒担持層2をもつモノリス担体1を所定濃度の酢酸バリウム水溶液に1時間浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後、250℃で1時間乾燥して触媒担持層2にBa4を担持した。Ba4の担持量はモノリス担体1リットル当たり0.2モルである。

【0030】得られた実施例1の触媒について、触媒担持層2の存在深さ別のコート体積分布を顕微鏡写真の画像処理により測定した。結果を図2に、それを浅い方から積算したものを図3に示す。図2及び図3からわかるように、触媒担持層2は表面から深さ100 μm 以内に存在する部分が全体の88%を占めている。

(実施例2)モノリス担体のセルの断面形状を正方形とし、セル密度を900セル/ inch^2 としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2の触媒を調製した。そして同様にして触媒担持層の存在する深さの分布を測定した。結果を図2に、それを積算したものを図3に示す。図2及び図3からわかるように、触媒担持層は表面から深さ100 μm 以内に存在する部分が全体の85%を占めている。

【0031】(実施例3)モノリス担体のセルの断面形状を六角形とし、セル密度を300セル/ inch^2 としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例3の触媒を調製した。この触媒では、触媒担持層は表面から深さ100 μm 以内に存在する部分が全体の80%を占めていた。

【0032】(比較例1)図9に示すように、モノリス担体1'のセルの断面形状を正方形とし、セル密度を400セル/ inch^2 としたこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の触媒を調製した。そして同様にして触媒担持層2'の厚さ分布を測定した。結果を図2に、それを積算したものを図3に示す。図2及び図3からわかるように、触媒担持層2'は表面から深さ100 μm 以内に存在する部分が全体の65%と実施例に比べて少ない。

【0033】(比較例2)モノリス担体のセルの断面形

状を四角形とし、セル密度を600セル/inch²としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例3の触媒を調製した。この触媒でも、触媒担持層は表面から深さ100μm以内に存在する部分が全体の75%と実施例1に比べて少ない。

【0034】(試験・評価)次に、それぞれの触媒を評価装置に配置し、表1に示すリーン側のモデル排ガスとリッチ側のモデル排ガスを2分毎に交互に繰り返して流速2L/minで流すことにより初期NO_x浄化率を測

定した。入りガス温度は350℃である。そして比較例1の触媒を基準として各触媒について初期NO_x浄化率の比を算出し、結果を図4に示す。なお、NO_x浄化率は次式で定義される。

【0035】NO_x浄化率(%) = 100 × (1 - 4分間の出口ガス中のNO_x量 / 4分間の入りガス中のNO_x量)

【0036】

【表1】

ガス種 濃度	O ₂ %	NO ppm	C ₃ H ₆ ppm	CO %	H ₂ %	He
リーン側	7.0	400	830	0.1	—	残部
リッチ側	0.2	2200	765	1.0	0.3	残部

図4より、触媒担持層の表面から深さ100μm以内に存在する部分が80%以上を占める実施例1～3の触媒によれば、比較例1に比べて高いNO_x浄化率を示していることが明らかである。

【0037】続いて、それぞれの触媒を耐久試験装置に配置し、表2に示すリーン側のモデル排ガスとリッチ側

のモデル排ガスを、入りガス温度650℃でリーン…リッチを55秒…5秒で切り替えながら5時間流す耐久試験を行った。

【0038】

【表2】

ガス種 濃度	O ₂ %	NO %	C ₃ H ₆ ppm	CO %	H ₂ %	SO ₂ ppm	H ₂ O %	N ₂ %
リーン側	7.0	400	830	0.1	—	120	3	残部
リッチ側	—	500	1060	6.0	0.2	120	3	残部

そして初期NO_x浄化率と同様にしてそれぞれの触媒のNO_x浄化率を測定し、耐久後のNO_x浄化率を得た。そして比較例1の触媒を基準として各触媒について耐久後NO_x浄化率の比を算出し、結果を図4に示す。

【0039】図4より、触媒担持層の表面から深さ100μm以内に存在する部分が80%以上を占める実施例1～3の触媒によれば、耐久試験後にも比較例1に比べて高いNO_x浄化率を示していることが明らかである。また触媒担持層の表面から深さ100μm以内に存在する部分が占める割合が増加するにつれてNO_x浄化能が向上し、その割合が80%以上で特に向上している。そして実施例1の触媒では、比較例1に比べて耐久後で1.8倍の性能を示している。

【0040】さらに、それぞれの触媒について、初期NO_x浄化率に対する耐久後NO_x浄化率の比を算出し、結果を図5に示す。また耐久試験後のそれぞれの触媒について、触媒担持層中の元素分析を行い、Baに対するSの比率を算出した結果を図6に示す。図5より、触媒担持層の表面から深さ100μm以内に存在する部分が

占める割合が増加するにつれて、耐久後のNO_x浄化能が向上していることがわかる。また図6より、触媒担持層の表面から深さ100μm以内に存在する部分が占める割合が増加するにつれて、耐久後のS量が少なくなつて硫黄被毒が低下していることもわかる。つまり耐久後のNO_x浄化能の向上は、Baの硫黄被毒が抑制されていることに起因していることが明らかである。そして比較例1ではNO_x吸蔵材であるBaの8割以上が硫黄被毒されているのに対し、実施例1では6割程度に軽減され、これは触媒担持層の表面から深さ100μm以内に存在する部分が占める割合を80%以上としたことによる効果であることが明らかである。

【0041】(実施例4)本実施例では、比較例1で用いたハニカム担体基材1'を用い、図7に示すように担体基材の四隅に断面略三角形の充填材5を充填した。この充填材5は、シリカ系無機接着剤をモノリス担体1リットル当たり60g塗布し焼成することで充填した。これによりセルの断面は略八角形となった。

【0042】その後実施例1と同様にして触媒担持層

2' 'を形成し、同様にPtとBaを担持した。この触媒では、触媒担持層は表面から深さ100 μ m以内に存在する部分が全体の85%を占め、初期及び耐久後とも実施例1と同様のNO_x浄化能を示した。

(実施例5) 本実施例では、図8に示すように、断面形状が正方形でかつ四隅のコーナー部分60が断面円弧状に形成されたハニカム担体基材6を用いている。したがってセルの断面形状は略八角形となり、実施例4と同様の形状であるため、表3に示すように、触媒担持層7は表面から深さ100 μ m以内に存在する部分が全体の80%以上を占めるようになる。

【0043】なお本実施例では、セル数及びコーナーR

セル数	1セル開口面積(mm ²)	コーナーR(mm)	コート量(g/L)	最小厚さ(μ m)	最大厚さ(μ m)	100 μ m以内の割合(%)
300	1.727	0.4	180	46	152	80.8
400	1.249	0.3	180	36	143	84.7
500	0.967	0.2	180	25	146	84.5

【0045】

【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、初期のNO_x浄化能に優れ、かつ硫黄被毒が抑制されるためNO_x浄化能の耐久性にも優れている。したがってリーンバーンエンジンのさらなる低燃費化や大排気量化に対応することが可能となる。また従来と同等の浄化性能とするのであれば、触媒貴金属及びNO_x吸蔵材の担持量を低減することができ、コストの低減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒の要部拡大断面図である。

【図2】触媒担持層の表面からの深さ別の体積分布を示すグラフである。

【図3】触媒担持層の深さ別の体積分布を示し、図2の積算値のグラフである。

【図4】触媒担持層の表面からの深さ100 μ m以内に

(コーナー部分60の半径)を種々変化させ、それぞれの触媒の触媒担持層7の厚さ分布を測定した。そして触媒担持層7の体積全体に対する、表面から深さ100 μ m以内に存在する部分の体積の割合を算出し、結果を表3に示す。表3より、本実施例の触媒では、触媒担持層7においてその表面から深さ100 μ m以内に存在する部分が全体の80%以上を占めていることが明らかであり、初期及び耐久後とも実施例1～4と同等のNO_x浄化能を示すことも確認されている。

【0044】

【表3】

存在する部分の割合と比較例1に対するNO_x浄化率の比との関係を示すグラフである。

【図5】触媒担持層の表面からの深さ100 μ m以内に存在する部分の割合と初期に対する耐久後のNO_x浄化率の比との関係を示すグラフである。

【図6】触媒担持層の厚さが100 μ m以内の部分の割合と耐久後の触媒担持層中のBaに対するSの比との関係を示すグラフである。

【図7】本発明の実施例4の排ガス浄化用触媒の要部拡大断面図である。

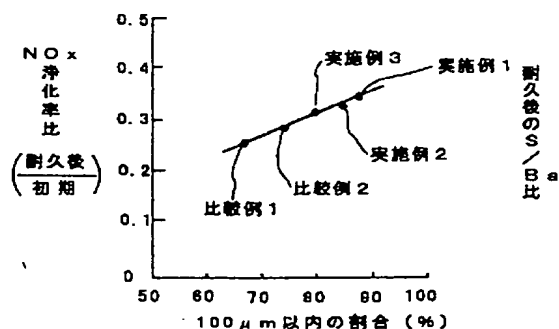
【図8】本発明の実施例5の排ガス浄化用触媒の要部拡大断面図である。

【図9】比較例1の排ガス浄化用触媒の要部拡大断面図である。

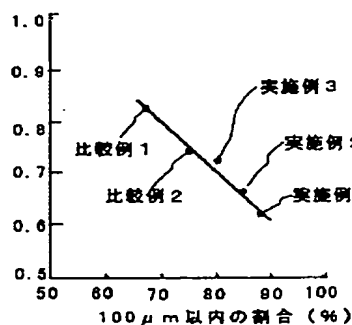
【符号の説明】

1：モノリス担体基材 2：触媒担持層 3：Pt
4：Ba

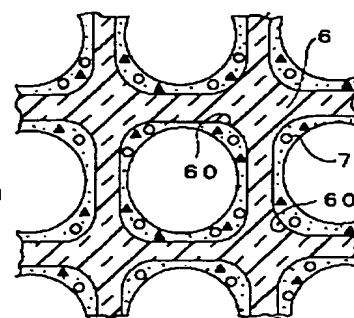
【図5】



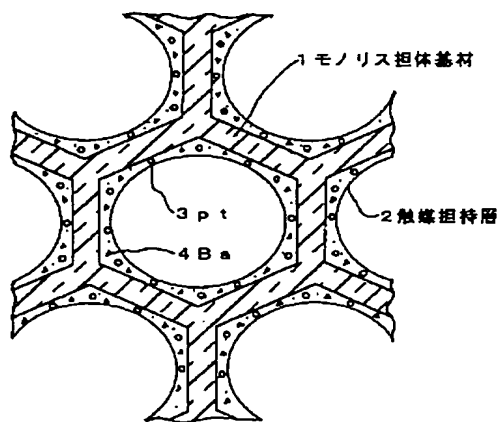
【図6】



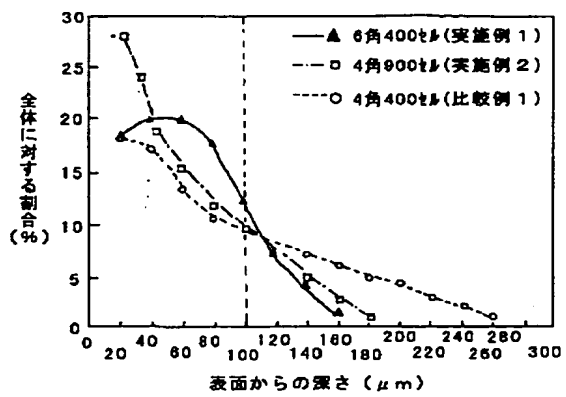
【図8】



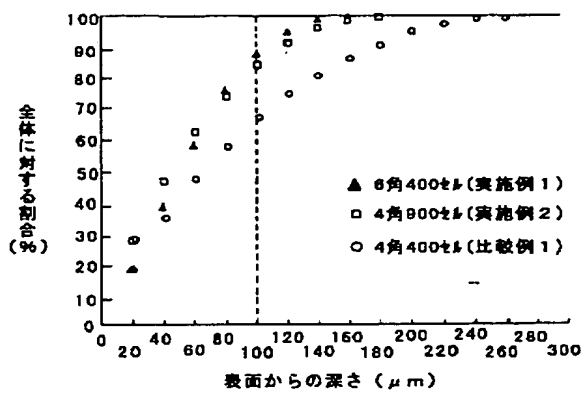
【図1】



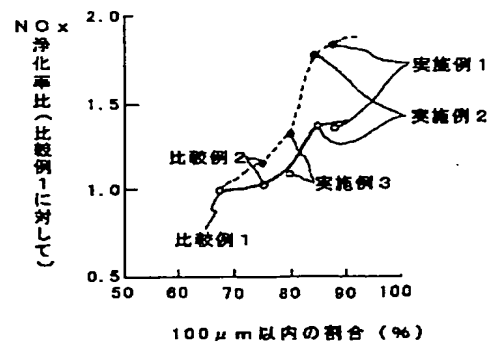
【図2】



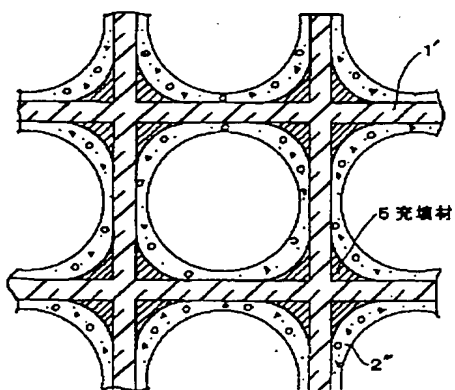
【図3】



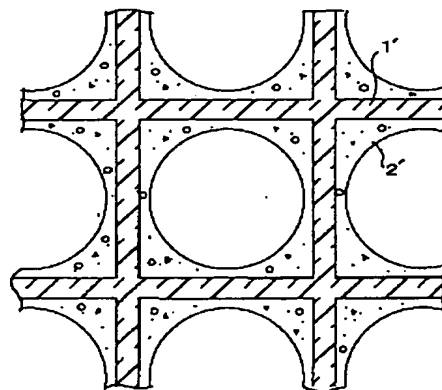
【図4】



【図7】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 0 1 J 33/00

識別記号

F I

B 0 1 D 53/36

1 0 2 A

1 0 2 H